

520,723

Rec'd PCT/PTO 07 JAN 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Januar 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/007801 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: **C23G 1/36**,
C02F 9/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007417
- (22) Internationales Anmeldedatum:
9. Juli 2003 (09.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 31 308.3 10. Juli 2002 (10.07.2002) DE
- (71) Anmelder und
- (72) Erfinder: **KLEIN, Klaus** [DE/DE]; Feldstrasse 24, 37520 Osterode/Harz (DE).
- (74) Anwälte: **HAGEMANN, Heinrich** usw.; Meissner, Bolte & Partner GbR, Postfach 86 03 29, 81630 München (DE).

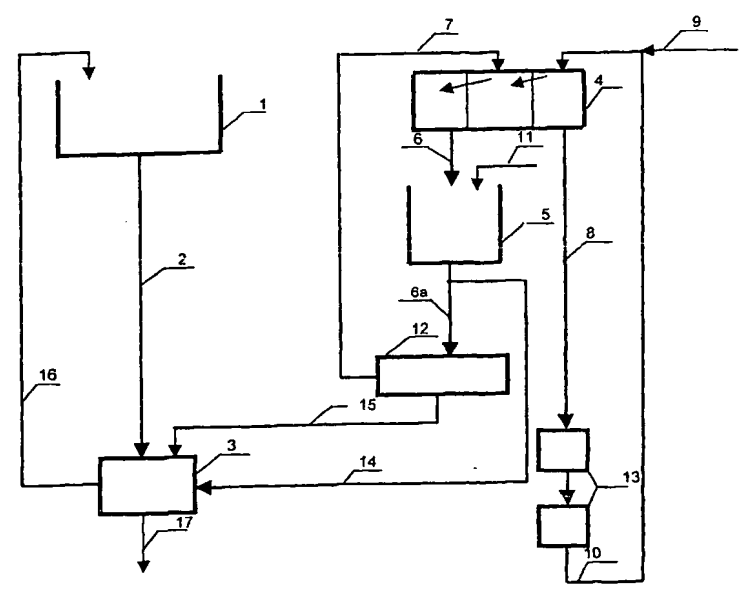
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR RECYCLING METAL PICKLING BATHS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM RECYCELN VON METALL-BEIZBÄDERN



(57) Abstract: The invention relates to a method for recycling metal pickling baths, including rinsing baths and air washers. Said method is characterised in that a) before the recycling process, free acids in the liquid waste flows to be treated are converted into a metallic salt form, b) water is separated from the largely acid-free metallic salt solution produced in order to obtain a concentrated metal salt solution, and c) the concentrated metal salt solution is subjected to a thermal method in order to obtain metal oxides and free acids. The invention also relates to a corresponding device. The inventive method and device enable the degree of acid recovery and also the production of metal oxides to be significantly increased, with lower operating costs.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/007801 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Recyceln von Metall-Beizbädern, einschliesslich der dazugehörigen Spülbäder und Abluftwäscher, gekennzeichnet durch a) Überführen der in den zu behandelnden flüssigen Abfallströmen vorliegenden freien Säuren vor dem Recyceln in die Metallsalzform, b) Abtrennen von Wasser von der erhaltenen weitgehend säurefreien Metallsalzlösung, um eine aufkonzentrierte Metallsalzlösung zu erhalten, und c) Zuführen der aufkonzentrierten Metallsalzlösung in ein thermisches Verfahren zum Gewinnen von Metalloxiden und freien Säuren. Gegenstand der Erfindung ist auch eine entsprechende Vorrichtung. Mit dem/der erfindungsgemässen Verfahren/Vorrichtung kann der Grad der Säurerückgewinnung und auch die Gewinnung von Metalloxiden, bei gleichzeitig niedrigeren Betriebskosten deutlich gesteigert werden.

Verfahren und Vorrichtung zum Recyceln von Metall-Beizbädern

5 Herkömmliche Metallbeizbäder werden auf Basis von Salpeter-, Fluß- und/oder Salzsäure betrieben. Neben den wirtschaftlichen Gesichtspunkten liegt die Problematik dieser Beizen in einer unerwünscht hohen Menge an Nitrat in den zu behandelnden Abwässern. Zur Reduzierung dieser Nitratbelastung sind Beizen mit Ersatzsäuren für Salpetersäure, z. B. Schwefelsäure mit einem stark verringerten Anteil an Salpetersäure, bekannt, die aber von der Beizqualität und -kapazität äußerst nachteilig sind.

10

Des weiteren werden Recyclinganlagen zum Trennen von freien Säuren und Salzen, wie Säureretardation und Diffusionsdialysen eingesetzt, um durch Rückgewinnung der freien Säuren die Nitratbelastung im Abwasser zu senken und damit auch die Entsorgung der Abfallsäuren wirtschaftlicher zu gestalten. Die damit erzielbaren Einsparungen an
15 Säuren sind beachtlich, lösen aber das eigentliche Nitratproblem nicht wirklich, da weiterhin große Mengen an nitrathaltigem Abwasser durch die Nitratsalze produziert werden. Beim Einsatz von Säurerecycling-Anlagen kommen die überwiegenden Abwasserbelastungen durch Nitrat mittlerweile nicht mehr aus den Beizbädern, sondern aus den angeschlossenen Spülbädern und Abluftwäschern, die nicht recycled werden.

20

Ein Vorschlag zur Aufarbeitung von verbrauchter Beizsäure geht beispielsweise aus der Lehre der DE 38 25 857 A1 hervor, wonach die verbrauchte Beizsäure mit einem bestimmten Eisengehalt und Stoffverhältnis Fluorid/Eisen mit Alkali unter Bildung eines
25 kristallinen Niederschlags auf pH 4 bis 6 eingestellt wird und die flüssige Phase, ggf. nach Abtrennung des Niederschlags, zur Trockene eingedampft wird.

Aus der Offenbarung der DE 39 06 791 A1 geht ferner ein Verfahren zur Aufbereitung von metallhaltigen, salpetersauren, Flußsäure enthaltenden Abfallbeizen hervor, in dem die Abfallbeize in eine von permselektiven Membranen begrenzte und zwischen einem
30 Elektrodenpaar, in dessen Anoden- und Kathodenraum Schwefel enthalten ist, angeordnete Dialysierzelle eingeleitet wird.

Ein weitestgehend komplettes Recycling der Beizbadkonzentrate bietet ein thermisches Verfahren, das sogenannte Röstverfahren. Hierbei werden die Beizsäuren zusammen

mit dem Wasser verdampft und die Metalle zu Oxiden geröstet. Die Säurereste der Metallsalze werden als freie Säuren im Destillat des Rösters zurückgewonnen. Damit können die Beizbadkonzentrate fast abwasser- und abfallfrei behandelt werden.

- 5 So wird nach dem Stand der Technik gemäß der EP 0 296 147 A1 ein Verfahren zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Säuren aus metallhaltigen Lösungen dieser Säuren beschrieben, wonach die Lösungen in einem Reaktor bei Temperaturen von 200 bis 500°C sprüheröstet und einer anschließenden Absorption sowie Kondensation der entstehenden Gase in Kolonnen bei Temperaturen von 0 bis 70°C unterzogen werden.

10

- Jedoch ist das Röstverfahren energieaufwendig, wobei der Energieverbrauch direkt proportional zum Zulaufvolumen ist und etwa 100 m³ Erdgas pro 1 m³ Zulaufvolumen verbraucht werden. Da das Röstverfahren Wasser und Säuren gleichermaßen verdampft, können die zu verdünnt vorliegenden Spül- und Abluftabwässer nicht direkt geröstet werden. Aufgrund des hohen Wasseranteiles wären die Säurekonzentrationen zu klein bzw. das Volumen zu groß, um es ins Beizbad zurückzugeben. Die Spülwässer müssen daher nach wie vor in einer Abwasseranlage behandelt werden. Da die Stoffbelastung dieser Abwässer, vor allem der Nitrate, durchaus 50 % des gesamten Salpetersäureverbrauches betragen kann, ist das Röstverfahren an sich, wie es bislang zum Einsatz kommt, nicht die umfassende Lösung, speziell in Bezug auf die Nitratbelastung des Abwassers.

20

- Ziel muß es daher sein, die stark verdünnten Abwässer aus den Spülen und Abluftwässern soweit aufzukonzentrieren, dass sie in den Röstprozess eingeleitet werden können. Die Aufkonzentration der verdünnten Abwässer ist aber bis heute nicht umsetzbar, da die zur Verfügung stehenden Techniken nicht einsetzbar sind. So können Membrantechnologien in Form von Elektrodialyse- und Umkehrosmoseanlagen aufgrund der unzureichenden Membranbeständigkeiten nicht eingesetzt werden. Verdampferanlagen sind wegen der Dampflichkeit von Salpetersäure und Flußsäure ins Destillat nicht brauchbar. Bei Vorhandensein von freien Fluß- und Salpetersäuren im Zulauf zum Verdampfer finden sich im Destillat bis zu 50 % dieser freien Säuren wieder, so dass eine Nutzung des Destillats als Spülwasser nicht möglich ist. Das Destillat, welches jetzt zwar nur noch 50 % der ursprünglichen Nitratbelastung enthält, müßte trotzdem über

25

30

die Abwasseranlage entsorgt werden und würde damit wiederum das Nitratproblem im Abwasser nicht umfassend lösen.

Der Erfindung liegt demnach die Aufgabe zugrunde, die beschriebenen Nachteile zu vermeiden und die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren und Vorrichtungen so weiterzubilden, dass unter Beibehaltung von Vorteilen ein wirtschaftliches Verfahren zum Recyceln von Metallbeizbädern bereitgestellt wird. Es sollte ein Verfahren bzw. eine Vorrichtung zur Verfügung gestellt werden, das/die es ermöglicht, Metallbeizen weitestgehend abwasser- und abfallfrei zu betreiben, insbesondere sollte die Abwasserbelastung mit Nitraten möglichst gering sein.

Erfindungsgemäß wird obige Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zum Recyceln von Metall-Beizbädern, einschließlich der dazugehörigen Spülbäder und Abluftwäscher, gekennzeichnet durch

- a) Überführen der in den zu behandelnden flüssigen Abfallströmen vorliegenden freien Säuren vor dem Recyceln in die Metallsalzform,
- b) Abtrennen von Wasser von der erhaltenen weitgehend säurefreien Metallsalzlösung, um eine aufkonzentrierte Metallsalzlösung zu erhalten, und
- c) Zuführen der aufkonzentrierten Metallsalzlösung in ein thermisches Verfahren zum Gewinnen von Metalloxiden und freien Säuren.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden besonders gute Ergebnisse beim Recyceln von Stahl-Beizbädern, insbesondere von Edelstahl-Beizbädern, erzielt.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Vorrichtung zum Recyceln von Metall-Beizbädern, einschließlich der dazugehörigen Spülbäder und Abluftwäscher, die aufweist:

- mindestens eine Anlage zur Überführung der in den zu behandelnden flüssigen Abfallströmen vorliegenden freien Säuren vor dem Recyceln in die Metallsalzform,
- mindestens eine Anlage zur Abtrennung von Wasser von der erhaltenen weitestgehend säurefreien Metallsalzlösung, um eine aufkonzentrierte Metallsalzlösung zu erhalten und

- mindestens eine Anlage zur thermischen Salzspaltung der Salzkonzentratströme aus den Beizbädern und den Spülen zum Gewinnen von Metalloxiden und freien Säuren.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung zeigt somit einen Weg wie auch für herkömmliche Beizbäder auf Basis von $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HCl}$ die durch diese Säuren auftretenden Nachteile der Dampflichkeit bei der Verwendung thermischer Verfahren vermieden und die verdünnten Abwässer aus den Spülen und den Abluftwäschern eingedampft werden können. Damit wird einerseits das Nitratproblem
10 im Abwasser gelöst und andererseits das Röstverfahren unter wirtschaftlicheren Gesichtspunkten möglich.

Das Verfahren/die Vorrichtung der Erfindung verwendet herkömmliche Komponenten in der Form, dass ein abwasser- und abfallfreier Betrieb unter wirtschaftlichen Bedingungen aufrecht erhalten werden kann. Die letzte und wegen des hohen Energieverbrauches die Wirtschaftlichkeit bestimmende Stufe ist die thermische Salzspaltung gemäß
15 Schritt c), wie das sogenannte Röstverfahren. Bei diesem Verfahren werden die flüssigen Phasen, wie Wasser und Säuren, eingedampft und anschließend die Dampfphase wieder kondensiert und dabei die Säuren zurückgewonnen. Die Metalle werden bei hohen Temperaturen oxidiert und fallen als Feststoffe an. Der Energieverbrauch und damit
20 die Betriebskosten des Rösters hängen weitestgehend vom Zulaufvolumen zum Röster ab und betragen etwa 1000 kWh bzw. 100 m³ Erdgas pro m³ Zulauf. Deshalb weist das Röstverfahren aus Energiegründen einen möglichst niedriges Zulaufvolumen auf (entspricht einem hohen Metallgehalt im Beizbad), was aber von den Beizbedingungen
25 nicht immer wünschenswert ist. Hohe Metallgehalte im Beizbad verursachen niedrigere Beizkapazitäten und höhere NO_x -Verluste in der Abluft der Beizbäder und damit eine höhere Belastung der Abluftwäscher.

Für die Verringerung des Zulaufvolumens zum Röster und somit eine besonders kostengünstige Fahrweise in Schritt b) wird erfindungsgemäß nach einer bevorzugten
30 Ausführungsform ein Verdampfer, insbesondere einer mit mechanischer Brüdenverdichtung, eingesetzt. Dieser Verdampfertyp hat einen Energieverbrauch von lediglich etwa 20 – 25 kWh pro Tonne Zulauf. Jede Tonne an Wasser, die der Verdampfer dem Zulauf zum Röster entzieht, spart Energiekosten von annähernd 100 m³ Erdgas.

Weiterhin ist bekannt, dass die Abluftverluste des Rösters, speziell an Salpetersäure in Form von NO_x , nennenswert sind und sich im Bereich von 10-15 % der Zulaufmenge bewegen können. Dem Röster wird daher vorzugsweise eine möglichst kleine Menge Nitrat bzw. Salpetersäure zugeführt. Erfindungsgemäß wird hierfür in einer bevorzugten Variante eine Trennanlage für Säuren und Salze verwendet, wie zum Beispiel eine Retardation oder Diffusionsdialyse, um die freien Säuren aus dem Röster fern zu halten. Die freien Säuren werden direkt wieder ins Beizbad zurückgeleitet. Durch die Regeneration der Beizbadkonzentrate werden etwa 90 % der freien Säuren aus der Beizbadlösung abgetrennt und nur noch etwa 10 % dem Röster zugeführt. Die NO_x -Verluste, bezogen auf den Konzentratstrom, betragen daher mit Regeneration nur noch etwa 1 % gegenüber 10 % ohne Regeneration. Für Flußsäure gelten vergleichbare Bedingungen, jedoch sind die absoluten Werte niedriger, da Flußsäure nur etwa 20 % der Salpetersäurekonzentration ausmacht.

Wie bereits für den Röster festgestellt, sind die freien Säuren HNO_3 und HF bei der Verdampfung flüchtig und finden sich zu einem hohen Prozentsatz im Destillat wieder. Ist man beim Röster bestrebt, die Säure zu 100 % ins Destillat zu überführen, möchte man bei der Eindampfung der Spülwässer möglichst keine Säure ins Destillat bekommen. Dies gelingt nicht bei Vorhandensein von freien Säuren im Zulauf zum Verdampfer. Das aus einem Verdampfer gewonnene Destillat ist nicht mehr direkt als Spülwasser einsetzbar. Es wären zusätzliche Verfahrensschritte, z. B. Ionentauscher-Kreislaufanlagen, nötig um eine Nutzung des Destillats zu ermöglichen. Die erforderlichen zusätzlichen Investitionen belasten die Wirtschaftlichkeit. Eine direkte Eindampfung von Spülwasser und Abwasser aus den Abluftwäschern ist daher nicht wirtschaftlich durchführbar. Aus gleichem Grund ist auch eine weitere Eindampfung der Beizbadkonzentrate zur Betriebskosteneinsparung vor dem Rösten nicht von Vorteil.

Wie bereits für den Röster ausgeführt, sind die optimaleren Betriebsvoraussetzungen für einen Betrieb eines Verdampfers die weitestgehende Abwesenheit von freien Säuren im Zulauf. Damit ist es unvorteilhaft dem Verdampfer Beizbadkonzentrate direkt zuzuführen. Eine Reduzierung der freien Säuren durch eine Trennanlage, wie oben beschrieben, liefert beträchtliche Vorteile, kann jedoch weiter verbessert werden, da sich in der Salzlösung noch genügend Reste an freien Säuren befinden, die das Destillat des Ver-

dampfers verunreinigen. Auch die direkte Zuführung von Spülwasser zum Verdampfer scheitert, da der Verdampfer vom Konzentrat her im Bereich der Beizbadkonzentration (hoher Gehalt an freien Säuren) liegt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren löst die oben geschilderten Probleme, indem nach einer Ausführungsform der Erfindung die freien Säuren im Zulauf zum Verdampfer eliminiert werden, ohne dass dabei der Grad der Säurerückgewinnung durch den Röster beeinträchtigt wird. Erfindungsgemäß kann hierdurch überraschenderweise der Grad der Säurerückgewinnung und auch die Gewinnung von Metalloxiden, bei gleichzeitig nied-
10 rigeren Betriebskosten, deutlich gesteigert werden.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Abtrennung der freien Säure aus dem Recyclingstrom (Beizbadkonzentrate) in zwei getrennten Schritten. Vorzugsweise werden die Beizbadkonzentrate in einer Säureregenerationsanlage behandelt,
15 wie Säureretardation oder Diffusionsdialyse. Die Säureretardation baut auf einem Ionenaustauscherverfahren auf, bei dem ein spezielles Harz bei der Beladung die Säure absorbiert, während die Metallsalzlösung das Harzbett unbeeinflusst passiert und, in Wasser gelöst, die Anlage verläßt.

- 20 Die aus der Säureregenerationsanlage hervorgehenden freien Säuren gehen vorzugsweise zurück ins Beizbad, während ein säurearmer aber metallsalzreicher Strom zur weiteren Behandlung gesammelt wird. Der Abwasserstrom der Regenerationsanlage kann vorteilhafterweise mit den Abwasserströmen aus den Spülen und den Abluftwäschern gemischt werden. Es entsteht ein an freien Säuren niedriger und an Metallsalzen mittlerer Strom mit einem hohen Wasseranteil.
25

Ein Betreiben des Verdampfers mit dem oben genannten Zulauf bringt Vorteile mit sich, die jedoch noch weiter verbessert werden können. Der geringe Anteil an freien Säuren würde sich während des Verdampfungsprozesses aufkonzentrieren, wobei ein
30 Großteil der freien Säuren ins Destillat gelangt. Erst wenn die freien Säuren nahezu komplett zu Metallsalzen umgewandelt sind, wird die Dampflichkeit der Säuren unterbunden und man erhält ein säurefreies Destillat, welches direkt wieder als Spülwasser eingesetzt werden kann.

Zur Umsetzung der freien Säuren werden üblicherweise Neutralisationschemikalien, wie Natronlauge, Kalk etc., verwendet. Diese einfache und herkömmliche Methode ist für das erfindungsgemäße Verfahren nicht vorteilhaft, da die Metalle Natrium, Calcium etc. auch in den Röster gelangen, hier aber nicht erwünscht sind. Das erfindungsgemäße
5 Verfahren verwendet daher in Schritt a) vorzugsweise Metallhydroxide, Metallkarbonate oder Metalloxide mit Metallen, die im Beizbad ebenfalls eingesetzt werden.

In dem oben aufgezeigten Weg der gemeinsamen Eindampfung von Strömen aus der Recyclinganlage und den Abwässern aus Spülen und Abluftwäschern ist eine relativ
10 große Menge an Metallhydroxiden aufzuwenden, um die freien Säuren zu eliminieren. Diese große Menge müßte von außen zugeführt werden und stellt damit ein zusätzliches logistisches Problem dar. Eine teilweise Verwendung von Metalloxiden, die vorher im Röster erzeugt wurden, wäre möglich, belastet aber die Wirtschaftlichkeit.

15 Wirtschaftlicher ist es, wie nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, das Spülwasser zusammen mit den Abluftwässern einer getrennten Behandlung zuzuführen. Ziel ist es, die Säuren aus den Spül- und Abluftwässern nicht in den Rösterkreislauf einzuleiten. Durch diese Maßnahme wird die Menge an freien Säuren vor der Verdampfung drastisch reduziert. Damit wird an dieser
20 Stelle der Verbrauch an Metallen zur Umsetzung der freien Säuren entsprechend gesenkt und man ist nicht mehr auf eine externe Versorgung mit Metallen angewiesen.

Das für das Umsetzen der freien Säuren, vor der Verdampfung der Rösterkonzentrate, in Schritt a) eingesetzte Metallsalz, wie Metallhydroxid, wird gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt aus den anfallenden Spül- und Abluftwässern unter spezi-
25 ellen Bedingungen gefällt. Verwendet wird zweckmäßigerweise eine Neutralisationschemikalie, welche die Metalle fällt, die Säurereste aber in Lösung hält. Möglich sind hier Natronlauge und Kalilauge, wobei es sich herausgestellt hat, dass für die weitere Behandlung der Säurereste ein Arbeiten mit Kalilauge vorteilhaft ist.

30

Durch die Neutralisation der Spül- und Abluftwässer werden die Metalle vorzugsweise als Hydroxide ausgefällt und abfiltriert. Der gewonnene Filterkuchen kann danach vorteilhafterweise in einen Behälter mit Rührwerk vor dem Verdampfer für Beizbadkon-

zentrate eingeleitet werden, um hier die Reste der freien Säuren aus der Recyclinganlage für Beizbadkonzentrate zu Metallsalzen umzusetzen.

Das aus der Neutralisation ablaufende Wasser enthält beispielsweise die Neutralsalze
5 Kaliumfluorid und Kaliumnitrat in stark verdünnter Form. Eine Entsorgung dieses Wasserstroms über eine Abwasseranlage würde wiederum die Nitratbelastung im Abwasser in die Höhe schnellen lassen. Das erfindungsgemäße Verfahren oder die Vorrichtung kann demnach vorzugsweise eingesetzt werden, um die in diesem Strom befindlichen Neutralsalze in die Beizsäuren HF, HNO₃ und die Neutralisationschemikalie Kalilauge
10 aufzuspalten. In Frage kommen hierfür zum Beispiel Kationentauscher- und Elektrodialyseanlagen. Die Säuren werden dann zurück ins Beizbad und die Kalilauge in die Neutralisation geleitet. Damit wäre der Kreislauf geschlossen und die Spülen und Abluftwäscher abfall- und abwasserfrei.

15 Da die Abwasserströme aus Spülen und Abluftwäscher zu über 95 % aus Wasser bestehen, ist es bevorzugt, dass vor der Salzspaltung gemäß Schritt c) eine Abtrennung des Wassers in Schritt b) erfolgt, um so in der Anlage zur Salzspaltung eine ausreichend hohe Konzentration an freien Säuren und Neutralisationschemikalie zu erzeugen. Als Anlagenkomponenten für die Wasserabtrennung stehen zum Beispiel Umkehrosmose-
20 anlagen und Verdampfer zur Verfügung. Da mit einem Verdampfer höhere Aufkonzentrationsraten erreicht werden, wird an dieser Stelle eine Verdampferanlage bevorzugt.

Durch die Neutralisation und Fällung der Metalle entsteht ein Salzwasserstrom ohne jegliche freie Säuren mit beispielsweise einem pH Wert > 8. Dies bedeutet für die Ver-
25 dampfung, dass in diesem Strom keine flüchtigen Säuren mehr vorhanden sind, das erzeugte Destillat eine hohe Qualität aufweist und direkt wieder als Spülwasser mit VE-Qualität (Vollentsalztes Wasser mit pH-Wert von ca. 7) eingesetzt werden kann. Ein weiterer Vorteil dieser Verfahrensweise liegt in der niedrigeren Aggressivität des neutralisierten Wasserstromes gegenüber einem Strom mit den Metallsalzen wie aus den
30 Beizkonzentraten. Während der säurefreie Salzstrom der Beizbadkonzentrate zweckmäßigerweise einen pH-Wert von lediglich etwa 2,5 bis 3 aufweist und damit noch äußerst aggressiv ist, liegt der pH-Wert der neutralisierten Spülwässer vorzugsweise bei pH 8 und ist damit wenig aggressiv. Sowohl für die Umkehrosmose als auch für einen Verdampfer ergeben sich daraus Konsequenzen in der Materialauswahl für die jeweilige

Anlage. Während für den Strom mit pH 8 herkömmliche Edelstähle, z. B. der Qualität 1.4571 bzw V4A aus Gründen der Korrosionsbeständigkeit ausreichen, sollten für den sauren Strom spezielle hochlegierte Stähle für den Anlagenbau verwendet werden. Da der neutrale Strom üblicherweise den deutlich größeren Verdampfer erfordert, lassen
5 sich durch getrennte Verdampferanlagen erhebliche Investitionskosten durch die Materialauswahl einsparen.

Die mit der Erfindung verbundenen Vorteile sind vielschichtig. Es wird ein Verfahren bzw. eine Vorrichtungen zur Verfügung gestellt, das/die es ermöglicht, Metallbeizen
10 weitestgehend abwasser- und abfallfrei zu betreiben, wobei insbesondere die Abwasserbelastung mit Nitraten möglichst gering ist. Gleichzeitig kann die Anlage zur Salztrennung, wie ein Röstverfahren, unter wirtschaftlicheren Gesichtspunkten betrieben werden.

15 Erfindungsgemäß wird somit ein Weg aufgezeigt, wie auch für herkömmliche Beizbäder auf Basis von HNO_3/HF die durch diese Säuren auftretenden Nachteile der Dampflichkeit bei der Verwendung thermischer Verfahren vermieden und die verdünnten Abwässer aus den Spülen und den Abluftwäschern eingedampft werden können.

20 Durch die Umwandlung der freien Säuren in Metallsalze im Reaktor treten keine Korrosionsprobleme im Konzentrator, wie einem Verdampfer, auf und es können preiswertere Edelstähle bei der Konstruktion verwendet werden. Durch entsprechende Optimierung, beispielsweise Regelung der Volumenströme, können kleinere Dimensionen bei den Vorrichtungen eingesetzt werden, wie beispielsweise ein geringer dimensionierter Kon-
25 zentrator, was mit einer erheblichen Reduktion der Kosten einhergeht.

Ferner ermöglicht es die vorliegende Erfindung, dass durch die Regeneration der Beizbadkonzentrate etwa 90 % der freien Säuren aus der Beizbadlösung abgetrennt und nur noch etwa 10 % dem Röster zugeführt werden, wodurch die NO_x -Verluste, bezogen auf
30 den Konzentratstrom, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auf sehr niedrige etwa 1 % reduziert werden können.

Erfindungsgemäß kann demzufolge der Grad der Säurerückgewinnung und auch die Gewinnung von Metalloxiden, bei gleichzeitig niedrigeren Betriebskosten deutlich gesteigert werden.

- 5 Nachfolgend wird die Erfindung anhand von drei Beispielen, welche die erfindungsgemäße Lehre nicht beschränken sollen, im einzelnen beschrieben. Dem Fachmann sind im Rahmen der erfindungsgemäßen Offenbarung weitere Ausführungsbeispiele offensichtlich.

10 Beispiele

Beispiel 1

Figur 1 zeigt eine Beizeinrichtung (1) mit anschließender Spüle (4). Das herkömmliches
15 Regeneriersystem mit Röster (3) wurde um ein Verdampfersystem (12) für Spül- und Abluftwasser erweitert. Der Volumenstrom (2) aus dem Beizbad (1) soll etwa 3,5 m³/h und der Volumenstrom (6) aus den Spülen etwa 15 m³/h betragen. Diese Werte gelten für alle 3 Beispiele.

- 20 Die Beizbadkonzentrate (2) werden direkt dem Röster (3) zugeführt. Da die anfallenden Spülwässer (6) volumenmäßig groß sind, können diese nicht direkt in den Röster (3) eingeleitet werden und müssen vorher aufkonzentriert werden. Als Konzentrator (12) ist ein Verdampfer mit Brüdenverdichtung vorgesehen, da dieser Typ den niedrigsten Energieverbrauch mit etwa 25 kwh/m³ Destillat aufweist.

25

- Es ist bekannt, dass die beim Beizen von Metall verwendeten Säuren (HNO₃, HF und HCl) dampfflüchtig sind. Es muß daher vor der Verdampfung angestrebt werden, freie Säuren zu vermeiden. Erfindungsgemäß werden die freien Säuren in dem Spülwasserstrom (6) in einem Reaktor (5) durch Zugabe eines Reagenz (11) in Metallsalze umgewandelt. Bei dem Reagenz (11) handelt es sich vorzugsweise um ein Metallhydroxid
30 einer Spezies, die auch im Beizbad vorkommt. Durch diese Maßnahme werden im Destillat (7) deutlich weniger Säuren gefunden; die Qualität reicht in der Regel jedoch nicht aus, um es zu Spülzwecken in der letzten Spülstufe einzusetzen. Eine Verwendung des Destillats (7) in vorherigen Spülstufen ist aber möglich.

Ein weiterer Grund zur Umwandlung der freien Säuren in Metallsalze im Reaktor (5) sind Korrosionsprobleme im Konzentrator (12). Je weniger freie Säuren im Zulauf (6a), desto niedriger ist der Korrosionsangriff auf die zu verwendenden Edelstähle. Es können preiswertere Edelstähle bei der Konstruktion verwendet werden.

Um die gewünschte VE-Spülqualität (10) der letzten Spülstufe zu erreichen, ist es von Vorteil eine zusätzliche Einrichtung (13) vorzusehen. Da die Stoffbelastung im Ablauf (8) der letzten Spülstufe niedrig ist, bietet sich hierfür eine Kreislauf-Ionentauschanlage (13) an. Die Wasserverluste der letzten Spülstufe durch Überlauf zu den vorherigen Spülstufen können durch einen VE-Wasserstrom (9) ausgeglichen werden.

Der dem Konzentrator (12) zugeführte metallsalzhaltige Strom (6a) wird soweit wie möglich aufkonzentriert, um den Volumenstrom (15) zum Röster (3) klein zu halten.

Im Röster (3) werden die Ströme (2 + 15) in einem thermischen Verfahren in Säuren und Metalloxide getrennt. Der Volumenstrom (16) mit den Säuren wird ins Beizbad (1) zurück geleitet, die Metalloxide können zur Wiederverwertung einem Schmelzvorgang zugeführt werden.

Das Zulaufvolumen (2) zum Röster (3) aus dem Beizbad (1) richtet sich nach Beizkapazität und Metallkonzentration im Beizbad. Im vorliegenden Fall wird von einem Volumenstrom von etwa $3,5 \text{ m}^3/\text{h}$ ausgegangen, was einen Eisengehalt von etwa 35 g/l im Beizbad (1) aufrecht erhält. Weiter sollte der Eisengehalt im Beizbad (1) nicht steigen, da es ansonsten zu Eisenfluorid-Ausfällungen im Beizbad (1) kommen würde. Zu diesem Strom (2) kommt der Konzentratstrom (15) des Verdampfers von etwa $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$, so dass der Röster (3) vorzugsweise für ein Zulaufvolumen von $4,0 \text{ m}^3/\text{h}$ ausgelegt werden sollte.

Der Energieverbrauch des Röstlers (3) wird unter diesen Bedingungen etwa $400 \text{ m}^3/\text{h}$ Erdgas betragen, der Energieverbrauch des Verdampfers (12) etwa 375 kWh/h . Bei einer direkten Einleitung des Spülwasserstromes (6) in den Röster (3) würde der Energieverbrauch auf etwa $1500 \text{ m}^3/\text{h}$ Erdgas ansteigen. Die Investitionskosten für den Röster (3) wären um ein Vielfaches höher.

Eine vergleichende Wirtschaftlichkeitsrechnung der Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens nach den Beispielen 1 bis 3 mit Recycling mit einem Verfahren ohne Recycling ist in Tabelle 1 dargestellt.

5

Beispiel 2

Beispiel 2 zeigt gegenüber Beispiel 1 ein optimiertes Verfahren. Wie aus Beispiel 1 ersichtlich, sind die freien Säuren beim Recycling hinderlich. Da in den Beizbadkonzentrationen der Beize (1) die höchsten Säurekonzentrationen anfallen, wird im Beispiel 2
10 eine Anlage (13) vorgesehen, um freie Säuren und Metallsalze zu trennen. Der Volumenstrom (18) mit den freien Säuren wird zurück ins Beizbad (1) geleitet, während ein Volumenstrom (19) mit den Metallsalzen dem Reaktor (5) zur weiteren Behandlung zugeleitet wird. Da der Altsäurestrom (2) in diesem Fall auch mechanische Verunreinigungen (Zunder) enthält, ist für die weitere Behandlung des Volumenstroms (2) eine
15 Filtrierung (7) erforderlich. Der von mechanischen Verunreinigungen befreite Strom (8) wird in die Trennanlage (13) eingeleitet.

Für die Trennung von Metallsalzen und Säuren wird eine Säureretardations-Anlage (13)
20 verwendet. Diese Anlage benötigt Prozesswasser (20), an welches keine besonders hohen Qualitätsanforderungen gestellt werden. Ein Teilstrom des anfallenden Spülwasserstroms (6) wird für den Betrieb der Anlage (13) verwendet. Dies hat den Vorteil, dass der Volumenstrom (23) zum Verdampfer reduziert wird. Mit dem Spülwasserstrom (20) wird der Metallsalzstrom (19) erzeugt. Der Metallsalzstrom (19) ist arm an Säuren und
25 reich an Metallsalzen.

Der Metallsalzstrom (19) wird zusammen mit dem Teilstrom (21) aus der Filtrierung und dem Spülwasserstrom (22) einem Reaktor (5) zugeführt. In diesem Reaktor (5) wird durch ein extern bereit gestelltes Reagenz (11) restliche freie Säure in Metallsalz umgesetzt (s. auch Beispiel 1).
30

Der weitestgehend säurefreie Volumenstrom (23) wird wie in Beispiel 1 einem Konzentrator (12) zugeführt und in einen Teilstrom (15) mit den Metallsalzen und einen Teilstrom (10) mit dem Destillat und einer Restmenge mit freier Säure getrennt. Das

Destillat (10) hat wiederum keine VE-Qualität und kann als Rohwasser einer vorhandenen Vollentsalzungsanlage zugeführt werden. Das in der VE-Anlage behandelte Rohwasser (10) wird anschließend wieder als Spülwasser (9) in das Spülsystem eingespeist.

5

Durch den sehr niedrigen Gehalt an freien Säuren im Zulauf (23) zum Konzentrator (12) können hohe Konzentrationsfaktoren im Konzentrator (12) realisiert werden. Dadurch kann der Volumenstrom (15) zum Röster (3) gegenüber Beispiel 1 von etwa $4 \text{ m}^3/\text{h}$ auf etwa $1 \text{ m}^3/\text{h}$ reduziert werden. Diese Maßnahme senkt den Energieverbrauch im Röster (3) gegenüber Beispiel 1 um etwa $300 \text{ m}^3/\text{h}$ Erdgas. Der Energieverbrauch des Konzentrators (12) bleibt gegenüber Beispiel 1 in etwa gleich.

10

Weitere Vorteile des Verfahrens nach Beispiel 2 sind:

15 Die Kapazität (Investitionskosten) des Rösters (3) kann aufgrund des reduzierten Volumenstromes (15) gesenkt werden.

20

Die Abgasverluste des Rösters (3) an freien Säuren ist eine prozentuale Konstante der Zulaufmenge (15). Durch das Recycling der freien Säuren in Anlage (13) gelangt nur noch eine Teilmenge an Säuren in den Röster (3), mit entsprechend niedrigeren Abgasverlusten.

Die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

25 Beispiel 3

Beispiel 3 zeigt ein gegenüber Beispiel 2 weiter optimiertes Verfahren. Wie in Beispiel 2 werden auch in Beispiel 3 die freien Säuren aus dem Beizbadstrom (2) mit einer Anlage (13) in einen Strom (18) mit freien Säuren und einen Strom (19) mit Metallsalzen getrennt. Im Beispiel 3 wird aber nur dieser, vom Volumen her kleine Strom (23) einem Konzentrator (12) zugeführt. Der volumenmäßig große Spülwasserstrom (20) wird einer getrennten Behandlung in einer Anlage (24) zugeführt. In Anlage (24) werden durch Zugabe einer Neutralisationschemikalie (KOH) die Metalle gefällt und abfiltriert. Die

30

gefällten Metalle werden als Metallhydroxide als Strom (11) in den Reaktor (5) überführt, um hier die freien Säuren zu Metallsalzen umzusetzen.

Der bei der Neutralisation erzeugte Abwasserstrom (26) enthält die Neutralsalze KOH und KF und wird dem Konzentrator (27) zugeführt. Da im Zulauf (26) zum Konzentrator (27) lediglich Neutralsalze vorhanden sind, besteht bei der Verdampfung keinerlei Gefahr der Dampflichkeit der Säuren mehr. Das im Verdampfer (27) erzeugte Destillat (9) hat VE-Qualität und kann direkt in die letzte Spüle (4) als Spülwasser eingeleitet werden. Eine zusätzliche Behandlung über eine Ionentauschanlage ist nicht mehr erforderlich. Weiterhin läßt der jetzt neutrale Zulauf (26) zum Konzentrator (27) bei diesem bei der Konstruktion herkömmliche Edelstähle zu, was zu Kosteneinsparungen bei den Investitionen führt.

Das vom Verdampfer (27) erzeugte Konzentrat (28) aus KF und KNO_3 wird einer Elektrolysezelle (29) zugeführt in der die Salze in Säuren und Lauge getrennt werden. Der Laugenstrom (25) wird wieder in der Neutralisation (24) verwendet und die Säuren (30) werden wieder im Beizbad (1) gebraucht.

Während der Energieverbrauch im Beispiel 2 und 3 vergleichbar ist, ergeben sich für Beispiel 3 Vorteile in den Investitionskosten, die wie folgt beschrieben werden können:

Im Beispiel 2 gehen beide Volumenströme (2/8/19) und (6/22) in einer Größenordnung von etwa $15 \text{ m}^3/\text{h}$ über den Konzentrator (12). Da der pH-Wert des Zulaufes (23) zum Konzentrator (12) nicht neutral sondern sauer ist, werden für die Konstruktion hochwertige Edelstähle erforderlich was die Investitionskosten steigert.

Im Beispiel 3 wird lediglich der Volumenstrom (2/8/19) in der Größenordnung von etwa $3,5 \text{ m}^3/\text{h}$ in den Konzentrator (12) eingeleitet. Obwohl auch dieser Konzentrator in hochwertigen Edelstählen gebaut werden muß, reduzieren sich die Investitionskosten, da wesentlich kleiner gebaut werden kann.

Wie in Beispiel 2 erzeugt der Konzentrator (12) ein leicht saures Destillat (10). Dieses Wasser kann aber ohne weiteres für die Trennanlage (13) als Prozesswasser verwendet werden und braucht nicht zusätzlich behandelt werden.

Ferner kann durch die Neutralisation des Spülwasserstromes (20) der Konzentrator (27) in der Anlage (24) aus handelsüblichen Edelstählen gefertigt werden. Das senkt insbesondere die Investitionskosten, da der Konzentrator (27) mit etwa 15 m³/h um ein Vielfaches größer ist als Konzentrator (12).

Weiterhin hat das Destillat von Konzentrator (27) VE-Qualität und muß nicht über einen Ionentauscher nachbehandelt werden.

Das in der Neutralisation (24) erzeugte Metallhydroxid (11) wird für die Umsetzung der freien Säure im Reaktor (5) verbraucht. Reaktor (5) wird daher von einer externen Versorgung durch das Reagenz (11) in Beispiel 2 befreit.

Durch die separate Spülwasserbehandlung (20) kann das Zulaufvolumen zum Röster (3) noch einmal geringfügig reduziert werden. Während das Zulaufvolumen (15) im Beispiel 2 noch etwa 1 m³/h ausmacht, reduziert es sich im Beispiel 3 auf etwa 0,83 m³/h. Entsprechend niedriger ist der Energieverbrauch des Rösters (3).

Tabelle 1

Wirtschaftlicher Vergleich der Beispiele

	Investitionen (Mio €)	Betriebskosten (Mio €/a)	Einsparungen (Mio €/a)	pay back (Jahre)
ohne Recycling	0	4,4	0	>>
Beispiel 1	9,0	0,7	3,7	2,4
Beispiel 2	8,0	0,4	4,0	2,0
Beispiel 3	7,0	0,3	4,1	1,7

* * *

Patentansprüche

1. Verfahren zum Recyceln von Metall-Beizbädern, einschließlich der dazugehörigen Spülbäder und Abluftwäscher, mit den Schritten:
- 5
- a) Überführen der in den zu behandelnden flüssigen Abfallströmen vorliegenden freien Säuren vor dem Recyceln in die Metallsalzform,
 - b) Abtrennen von Wasser von der erhaltenen weitgehend säurefreien Metallsalzlösung, um eine aufkonzentrierte Metallsalzlösung zu erhalten,
 - 10 und
 - c) Zuführen der aufkonzentrierten Metallsalzlösung in ein thermisches Verfahren zum Gewinnen von Metalloxiden und freien Säuren.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die sauren Abfallströme aus den Beizbädern und den Spülbädern/Abluftwäschern jeweils einer getrennten Behandlung unterzogen werden.
- 15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das abgetrennte Wasser zur Wiederverwertung in das Verfahren rückgeführt wird.
- 20
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der zu recycelnde Abfallstrom aus den Beizbädern in einer geeigneten Trennanlage in einen ersten Teilstrom mit den zu recycelnden Metallsalzen und einen zweiten Teilstrom mit freien Säuren, die in das Beizbad zurückgeleitet werden, getrennt wird.
- 25
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die im ersten Teilstrom vorliegenden Reste an freien Säuren gemäß Schritt a) mit Metallhydroxiden, -oxiden oder -carbonaten der im Beizbad eingesetzten Metalle in Metallsalze überführt werden.
- 30
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der mit Metallsalz behandelte erste Teilstrom in einer Anlage zur Abtrennung von Wasser nach Schritt b) in eine konzentrierte Metallsalzlösung nahe der Löslichkeitsgrenze der Metallsalze überführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt b) abgetrennte Wasser in Form eines leicht säurehaltigen Destillats als Prozesswasser zur Trennanlage rückgeführt wird.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Teilstrom vor Schritt a) mit dem sauren Abfallstrom aus den Spülbädern/Abluftwäschern gemischt wird.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die aufkonzentrierte Metallsalzlösung aus den Beizbädern und gegebenenfalls den Spülbädern und Abluftwäschern einem thermischen Verfahren zum Aufspalten der Salze in Metalloxide und freie Säuren gemäß Schritt c) zugeführt wird.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Spülwasser und/oder das Abwasser der Spülbäder/Abluftwäscher mit einer Chemikalie, insbesondere Natronlauge oder Kalilauge, neutralisiert wird, wodurch die Säurereste in der gelösten Form belassen, die Metalle aber ausgefällt werden.
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die ausgefällten und abfiltrierten Metallsalze, insbesondere als Metallhydroxide, zu Schritt a) zum Überführen der freien Säure in Metallsalze zugeführt werden.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das neutralisierte Abwasser in einer Anlage zum Abtrennen von Wasser in eine konzentrierte Salzlösung nahe der Löslichkeitsgrenze der Metallsalze überführt wird und das erzeugte Destillat wieder für Spülzwecke verwendet wird.
- 30 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die konzentrierte Salzlösung in einer Anlage zur Salzspaltung in Säuren und Laugen, insbesondere einer Kationentauscher- oder Elektrodialyseanlage, zur Wiederverwertung im Prozess umgewandelt wird.

- 18 -

14. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Metall-Beizbad ein Stahl-Beizbad verwendet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Stahl-Beizbad
5 ein Edelstahl-Beizbad verwendet wird.

16. Vorrichtung zum Recyceln von Metall-Beizbädern (1), einschließlich der dazugehörigen Spülbäder/Abluftwäscher (4), die aufweist:

- 10 - mindestens eine Anlage (5) zur Überführung der in den zu behandelnden flüssigen Abfallströmen (2, 6) vorliegenden freien Säuren vor dem Recyceln in die Metallsalzform,
- mindestens eine Anlage zur Abtrennung von Wasser (12, 27) von der erhaltenen, weitestgehend säurefreien Metallsalzlösung, um eine aufkonzentrierte Metallsalzlösung zu erhalten und
- 15 - mindestens eine Anlage zur thermischen Salzspaltung (3) der Salzkonzentratströme aus den Beizbädern (1) und den Spülen/Abluftwäscher (4) zum Gewinnen von Metalloxiden und freien Säuren.

17. Vorrichtung nach Anspruch 16, gekennzeichnet durch eine Trennanlage (13)
20 zum Auftrennen des zu recycelnden Abfallstroms aus den Beizbädern (1) in einen ersten Teilstrom (19) mit den zu recycelnden Metallsalzen und einen zweiten Teilstrom (18) mit freien Säuren, die ins Beizbad (1) zurückgeleitet werden.

18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennanlage
25 (13) eine Säureregenerationsanlage darstellt, insbesondere eine Säureretardations- oder Diffusionsdialyse-Anlage.

19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Anlage zur thermischen Salzspaltung einen Röster (3) darstellt.

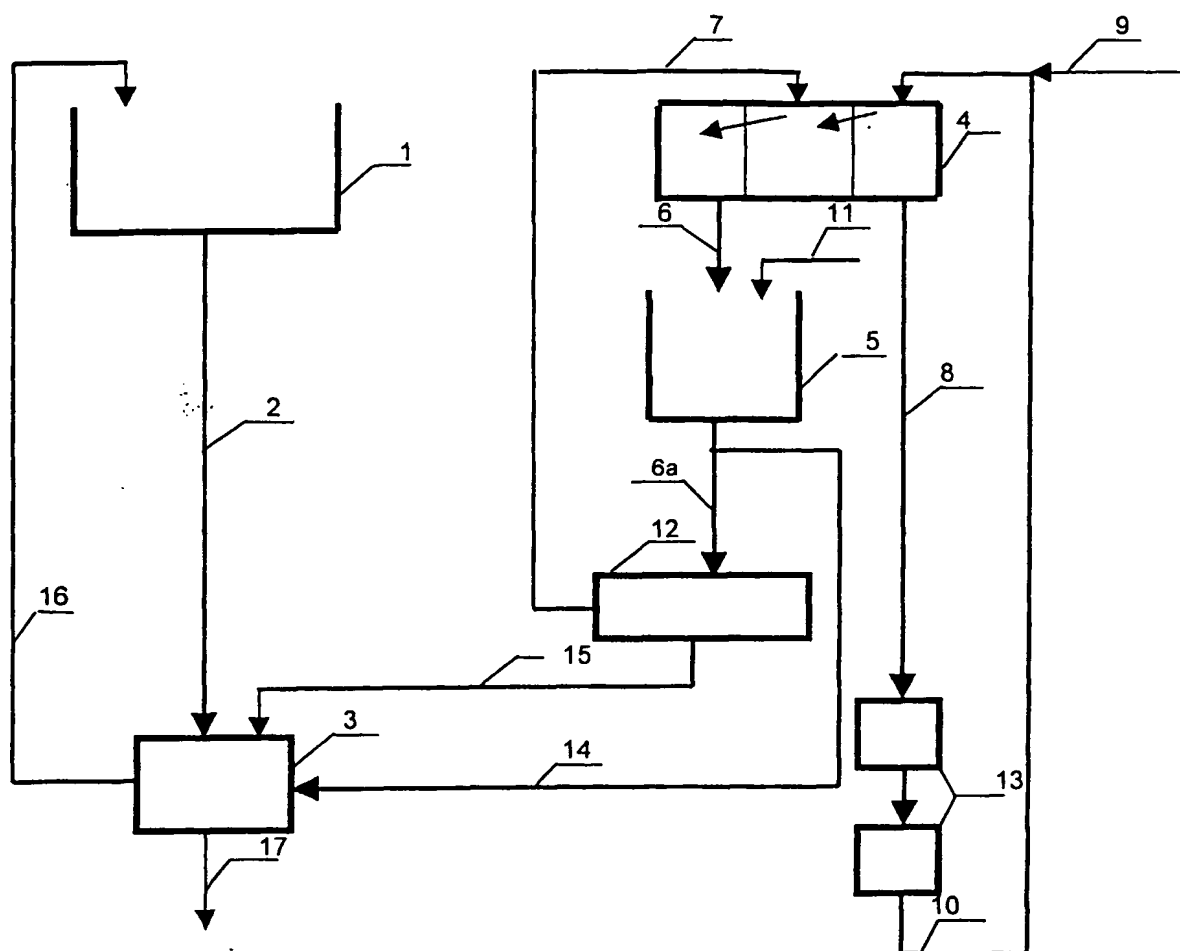
30

20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 16 bis 19, gekennzeichnet durch Leitungen für den ersten Teilstrom (19) und/oder die anfallenden Spül- und Abluftwässer (22, 26, 6a) zu einem Konzentrator (12, 27), insbesondere einem Verdampfer.

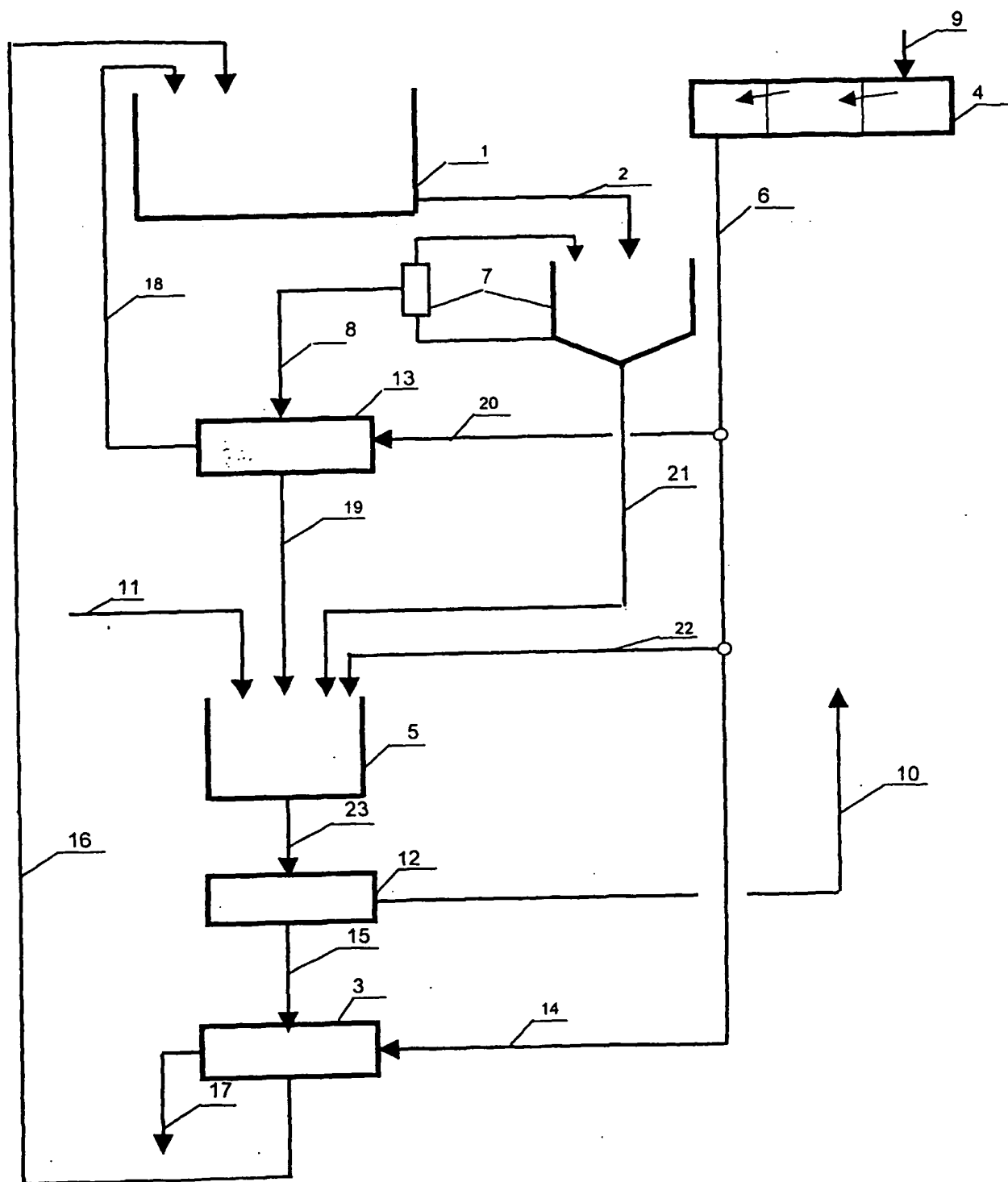
- 19 -

21. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Konzentrator (12) ein Reaktor (5) vorgesehen ist, in dem durch Zugabe eines Reagenz (11) die vorhandenen freien Säuren in Metallsalze überführbar sind.
- 5 22. Vorrichtung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Reagenz (11) ein Metallhydroxid des Metalls, das auch im Beizbad vorliegt, darstellt.
23. Vorrichtung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Anlage (24) vorgesehen ist, in der aus dem Abfallstrom (6) der Spülbäder/Abluftwäscher (4) durch Zugabe einer Neutralisationschemikalie die
10 Metalle fällbar und abfiltriertbar, und das erhaltene Reagenz (11) dem Reaktor (5) zuführbar ist.
24. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Zulaufvolumen zur Anlage zur thermischen Salzspaltung (3) über den
15 Konzentrator (12) eingestellt ist, um den Volumenstrom (15) zur Anlage (3) klein zu halten.
25. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass für die aus Spül- und Abluftwässer (26) im Konzentrator (27) konzentrierte Metallsalzlösung eine Anlage zur Wasserabtrennung (29), insbesondere eine
20 Elektrolyse-Anlage, vorgesehen ist.

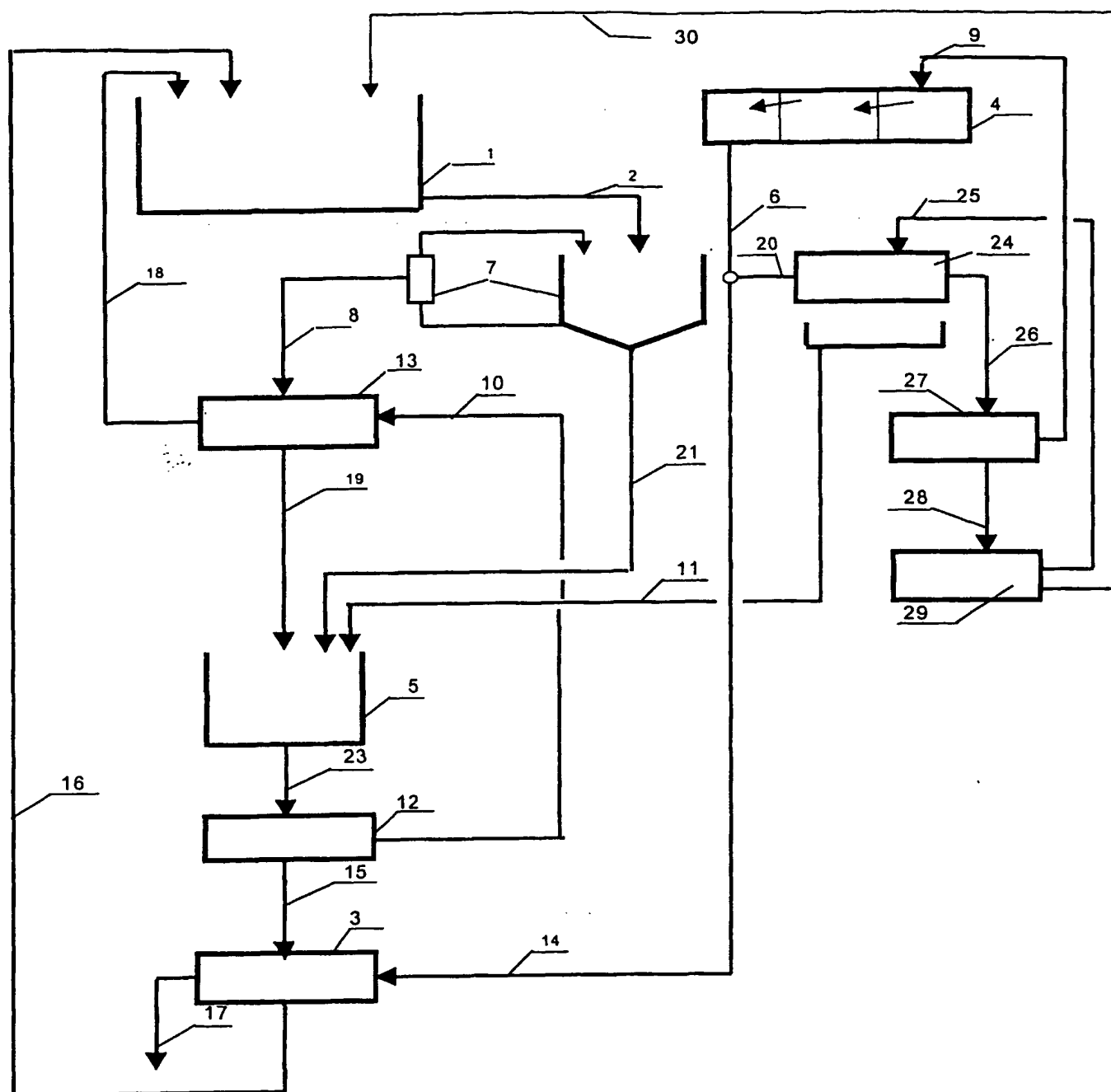
* * *



Figur 1



Figur 2



Figur 3

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23G1/36 C02F9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C23G C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 1 310 581 A (ANDRITZ AG MASCHF) 14 May 2003 (2003-05-14) paragraph '0001! - paragraph '0014!; claims ---	1, 3, 14-16, 24, 25
X	KLADNIG W F: "INDUSTRIELLE OXIDROHSTOFFE HERSTELLUNG NACH DEM ANDRITZ-RUTHNER-SPRUEHROSTVERFAHREN" SPRECHSAAL, VERLAG DES SPRECHSAAL MULLER UND SCHMIDT. COBURG, DE, vol. 124, no. 11 / 12, 1 November 1991 (1991-11-01), pages 748-754, XP000272593 ISSN: 0341-0676 "Verfahrensbeschreibung" und "Produkte für die Ferritindustrie" figure 1 --- -/--	1-3, 14, 16, 19-22, 24, 25

☒ Further documents are listed in the continuation of box C:

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 2003

Date of mailing of the international search report

03/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mauger, J

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 578 537 A (LORRAINE LAMINAGE) 12 January 1994 (1994-01-12) column 1, line 11 - line 23; claims; example 2 ---	1, 16
A	EP 0 843 025 A (GEWERK KERAMCHEMIE) 20 May 1998 (1998-05-20) column 2, line 16 -column 4, line 44; claims ---	1-25
A	EP 0 398 863 A (BOEHLER GMBH) 22 November 1990 (1990-11-22) claims; example 1 ---	1-25
A	WO 96 27554 A (EDV SYSTEMANALYSE UND SYSTEMDE ;JENEY JOSEF (AT)) 12 September 1996 (1996-09-12) page 6, line 30 -page 9, line 5; claims; figure 1 ---	1-25
A	FREI K ET AL: "ABWASSERAUFBEREITUNG IN DER OBERFLAECHENTECHNIK" MO METALLOBERFLACHE, CARL HANSER VERLAG. MUNCHEN, DE, vol. 51, no. 10, 1 October 1997 (1997-10-01), pages 754-756, XP000703495 ISSN: 0043-2792 the whole document -----	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 07417

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1310581	A	14-05-2003	AT 17552001 A	15-05-2003
			BR 0204604 A	16-09-2003
			CN 1417141 A	14-05-2003
			EP 1310581 A2	14-05-2003
			JP 2003211187 A	29-07-2003
			US 2003089671 A1	15-05-2003
EP 0578537	A	12-01-1994	FR 2693478 A1	14-01-1994
			AT 170935 T	15-09-1998
			DE 69320888 D1	15-10-1998
			DE 69320888 T2	25-02-1999
			EP 0578537 A1	12-01-1994
			ES 2121068 T3	16-11-1998
EP 0843025	A	20-05-1998	DE 19747693 A1	20-05-1998
			EP 0843025 A1	20-05-1998
			US 6375915 B1	23-04-2002
EP 0398863	A	22-11-1990	AT 116789 A	15-06-1992
			EP 0398863 A1	22-11-1990
WO 9627554	A	12-09-1996	AT 39595 A	15-03-1997
			WO 9627554 A1	12-09-1996
			EP 0759011 A1	26-02-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C23G1/36 C02F9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23G C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	EP 1 310 581 A (ANDRITZ AG MASCHF) 14. Mai 2003 (2003-05-14) Absatz '0001! - Absatz '0014!; Ansprüche	1,3, 14-16, 24,25
X	KLADNIG W F: "INDUSTRIELLE OXIDROHSTOFFE HERSTELLUNG NACH DEM ANDRITZ-RUTHNER-SPRUEHROSTVERFAHREN" SPRECHSAAL, VERLAG DES SPRECHSAAL MULLER UND SCHMIDT. COBURG, DE, Bd. 124, Nr. 11 / 12, 1. November 1991 (1991-11-01), Seiten 748-754, XP000272593 ISSN: 0341-0676 "Verfahrensbeschreibung" und "Produkte für die Ferritindustrie" Abbildung 1	1-3, 14, 16, 19-22, 24,25
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mauger, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 578 537 A (LORRAINE LAMINAGE) 12. Januar 1994 (1994-01-12) Spalte 1, Zeile 11 - Zeile 23; Ansprüche; Beispiel 2 ---	1,16
A	EP 0 843 025 A (GEWERK KERAMCHEMIE) 20. Mai 1998 (1998-05-20) Spalte 2, Zeile 16 - Spalte 4, Zeile 44; Ansprüche ---	1-25
A	EP 0 398 863 A (BOEHLER GMBH) 22. November 1990 (1990-11-22) Ansprüche; Beispiel 1 ---	1-25
A	WO 96 27554 A (EDV SYSTEMANALYSE UND SYSTEMDE ; JENEY JOSEF (AT)) 12. September 1996 (1996-09-12) Seite 6, Zeile 30 - Seite 9, Zeile 5; Ansprüche; Abbildung 1 ---	1-25
A	FREI K ET AL: "ABWASSERAUFBEREITUNG IN DER OBERFLAECHENTECHNIK" MO METALLOBERFLACHE, CARL HANSER VERLAG. MUNCHEN, DE, Bd. 51, Nr. 10, 1. Oktober 1997 (1997-10-01), Seiten 754-756, XP000703495 ISSN: 0043-2792 das ganze Dokument -----	1-25

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 07417

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1310581	A	14-05-2003	AT 17552001 A	15-05-2003
			BR 0204604 A	16-09-2003
			CN 1417141 A	14-05-2003
			EP 1310581 A2	14-05-2003
			JP 2003211187 A	29-07-2003
			US 2003089671 A1	15-05-2003
EP 0578537	A	12-01-1994	FR 2693478 A1	14-01-1994
			AT 170935 T	15-09-1998
			DE 69320888 D1	15-10-1998
			DE 69320888 T2	25-02-1999
			EP 0578537 A1	12-01-1994
			ES 2121068 T3	16-11-1998
EP 0843025	A	20-05-1998	DE 19747693 A1	20-05-1998
			EP 0843025 A1	20-05-1998
			US 6375915 B1	23-04-2002
EP 0398863	A	22-11-1990	AT 116789 A	15-06-1992
			EP 0398863 A1	22-11-1990
WO 9627554	A	12-09-1996	AT 39595 A	15-03-1997
			WO 9627554 A1	12-09-1996
			EP 0759011 A1	26-02-1997

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.